

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-140244

(43)Date of publication of application : 08.06.1993

(51)Int.Cl.

C08F285/00  
C08F265/06

(21)Application number : 03-309280

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1991

(72)Inventor : TAYAMA SUEHIRO

INOUE MASAO

NAKAGAWA KAZUHIKO

## (54) ACRYLIC RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition which is excellent in weather resistance, impact resistance and adhesion to a thermosetting resin by incorporating a specific polymer with a multilayer structure.

CONSTITUTION: The objective composition contains a polymer with a multilayer structure having specific gel content and residual metal content values, which polymer comprises an inner-most layer polymer (A) present in a core portion and obtained from predetermined amounts of a 1-8C alkyl acrylate and/or a 1-4C alkyl methacrylate and a graft crosslinking agent, a crosslinked elastomer layer polymer (B) superimposed on the polymer (A) and obtained from predetermined amounts of a 1-8C alkyl acrylate and a graft crosslinking agent, an outermost layer polymer (C) present at an external surface and obtained from predetermined amounts of a 1-4C alkyl methacrylate and a 1-8C hydroxyalkyl (meth)acrylate, an intermediate layer polymer (D) present between the components (B) and (C) and obtained from predetermined amounts of a 1-8C alkyl acrylate (X), a 1-4C alkyl methacrylate and a graft crosslinking agent, in which the amount of the component (X) is regulated so as to monotoneously decrease from that of the component (B) toward that of the component (C).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2958177

[Date of registration] 23.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 4 0 2 4 4

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 6 月 8 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
COSF285/00	MQX	7142-4J		
265/06	MQM	7142-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平 3 - 3 0 9 2 8 0
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 11 月 25 日

(71) 出願人	0 0 0 0 0 6 0 3 5 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 9 号
(72) 発明者	田山 末広 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイ ヨン株式会社大竹事業所内
(72) 発明者	井上 雅勇 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイ ヨン株式会社大竹事業所内
(72) 発明者	中川 和彦 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイ ヨン株式会社大竹事業所内

(54) 【発明の名称】 アクリル樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐候性、耐衝撃性に優れ、熱硬化性樹脂との  
接着性の良好なアクリル樹脂組成物を提供する。

【構成】 最内層重合体 (A)、架橋弾性層重合体  
(B)、最外層重合体 (C) および中間層重合体 (D)  
から構成されゲル含有量が少なくとも 50%、残存金属  
含有量が 500 ppm 以下である多層構造重合体を有す  
るアクリル樹脂組成物。

【効果】 フィルムあるいはシート状に成形した後、熱  
接着することで極めて簡便に熱硬化性樹脂と接着できる  
アクリル樹脂組成物が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記最内層重合体 (A)、架橋弾性層重合体 (B)、最外層重合体 (C) および中間層重合体 (D) から成る、ゲル含有量が少なくとも 50%、残存金属含有量が 500 ppm 以下である多層構造重合体を有するアクリル樹脂組成物。

## 最内層重合体 (A)

80~100 重量部の炭素数 1~8 のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび/または炭素数 1~4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (A<sub>1</sub>)

0~20 重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体 (A<sub>2</sub>)

0~10 重量部の多官能性単量体 (A<sub>3</sub>)

(A<sub>1</sub>) ~ (A<sub>3</sub>) の合計量 100 重量部に対し 0.1~5 重量部のグラフト交叉剤 (A<sub>4</sub>)

の組成から得られる、芯部に存在する重合体

## 架橋弾性層重合体 (B)

80~100 重量部の炭素数 1~8 のアルキル基を有するアルキルアクリレート (B<sub>1</sub>)

0~20 重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体 (B<sub>2</sub>)

0~10 重量部の多官能性単量体 (B<sub>3</sub>)

(B<sub>1</sub>) ~ (B<sub>3</sub>) の合計量 100 重量部に対し 0.1~5 重量部のグラフト交叉剤 (B<sub>4</sub>)

の組成から得られる、最内層重合体 (A) の外側に存在する重合体

## 最外層重合体 (C)

51~100 重量部の炭素数 1~4 のアルキルメタクリレート (C<sub>1</sub>)

0.1~40 重量部の炭素数 1~8 のアルキル基を有するヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (C<sub>2</sub>)

0~49 重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体 (C<sub>3</sub>)

の組成から得られる、外表面に存在する重合体

## 中間層重合体 (D)

10~90 重量部の炭素数 1~8 のアルキル基を有するアルキルアクリレート (D<sub>1</sub>)

90~100 重量部の炭素数 1~4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (D<sub>2</sub>)

0~20 重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体 (D<sub>3</sub>)

0~10 重量部の多官能性単量体 (D<sub>4</sub>)

(D<sub>1</sub>) ~ (D<sub>4</sub>) の合計量 100 重量部に対し 0.1~5 重量部のグラフト交叉剤 (D<sub>5</sub>)

の組成から得られ、架橋弾性層重合体 (B) と最外層重合体 (C) の中間に存在し、かつアルキルアクリレート (D<sub>1</sub>) 量が架橋弾性層重合体 (B) から最外層重合体 (C) に向かって単調減少するように調整された重合体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐候性、耐衝撃性に優れ、かつメラミン樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂との接着性の良好なアクリル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 メラミン樹脂やフェノール樹脂は表面硬度、耐溶剤性などの特徴を生かして内壁材、床材等として使用されているが、耐候性に乏しく長期間の使用により変色、劣化の問題がある。一方、アクリル樹脂はその耐候性の良さから接着あるいは積層することにより基材の耐候性劣化を抑えることができ、例えば特開昭 51-129449 号公報と同 52-56150 号公報に記載されているようなテイパー構造を有する多層構造重合体を素材としたメチルメタクリレートを主成分とするアクリル系樹脂フィルムはラミネートすることで基材の耐候性劣化を抑えることだけでなく、耐衝撃性、耐水白化性、耐溶剤性、耐ストレス白化性に優れ、基材に意匠性を与える働きも有するが、メラミン樹脂やフェノール樹脂のような熱硬化性樹脂との接着性に乏しく、熱接着では充分な接着力が得られないという問題点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的とするところは耐候性、耐衝撃性、耐溶剤性、耐水白化性、耐ストレス白化性に優れ、かつメラミン樹脂やフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂との接着性に優れたアクリル樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨とするところは、下記最内層重合体 (A)、架橋弾性層重合体

(B)、最外層重合体 (C) および中間層重合体 (D)

から成り、ゲル含有量が少なくとも 50%、残存金属含有量が 500 ppm 以下である多層構造重合体を有するアクリル樹脂組成物である。

## 最内層重合体 (A)

80~100 重量部の炭素数 1~8 のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび/または炭素数 1~4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (A<sub>1</sub>)

0~20 重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体 (A<sub>2</sub>)

0~10 重量部の多官能性単量体 (A<sub>3</sub>)

(A<sub>1</sub>) ~ (A<sub>3</sub>) の合計量 100 重量部に対し 0.1~5 重量部のグラフト交叉剤 (A<sub>4</sub>)

の組成から得られる、芯部に存在する重合体

## 架橋弾性層重合体 (B)

80~100 重量部の炭素数 1~8 のアルキル基を有するアルキルアクリレート (B<sub>1</sub>)

0~20 重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体 (B<sub>2</sub>)

0~10 重量部の多官能性単量体 (B<sub>3</sub>)

(B<sub>1</sub>) ~ (B<sub>3</sub>) の合計量 100 重量部に対し 0.1~5 重量部のグラフト交叉剤 (B<sub>4</sub>) の組成から得られ

る、最内層重合体 (A) の外側に存在する重合体  
最外層重合体 (C)

5 1 ~ 1 0 0 重量部の炭素数 1 ~ 4 のアルキルメタクリ  
レート (C<sub>1</sub>)

0. 1 ~ 4 0 重量部の炭素 1 ~ 8 のアルキル基を有する  
ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート (C<sub>2</sub>)

0 ~ 4 9 重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体  
(C<sub>3</sub>) の組成から得られる、外表面に存在する重合体  
中間層重合体 (D)

1 0 ~ 9 0 重量部の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有する  
アルキルアクリレート (D<sub>1</sub>)

9 0 ~ 1 0 重量部の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有する  
アルキルメタクリレート (D<sub>2</sub>)

0 ~ 2 0 重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体  
(D<sub>3</sub>)

0 ~ 1 0 重量部の多官能性単量体 (D<sub>4</sub>)

(D<sub>1</sub>) ~ (D<sub>4</sub>) の合計量 1 0 0 重量部に対し 0. 1 ~  
5 重量部のグラフト交叉剤 (D<sub>5</sub>)

の組成から得られ、架橋弾性層重合体 (B) と最外層重  
合体 (C) の中間に存在し、かつアルキルアクリレート  
(D<sub>1</sub>) 量が架橋弾性層重合体 (B) から最外層重合体  
(C) に向かって単調減少するように調整された重合体

【 0 0 0 5 】 本発明のアクリル樹脂組成物は、特定のアル  
キルアクリレートおよび／またはアルキルメタクリレ  
ートを主成分とする最内層重合体 (A) の存在下におい  
てアルキルアクリレートを主成分とする架橋弾性層重合  
体 (B) を重合し、最外層としてアルキルメタクリレ  
ートを主成分とし特定のヒドロキシル基含有モノマー成分  
を含有する最外層重合体 (C) を配置し、該重合体

(B) 層と該重合体 (C) 層との間に、モノマー成分で  
あるアルキルアクリレートの量が該重合体 (B) 層から  
該重合体 (C) 層に向かって単調減少するように調整さ  
れた中間層重合体 (D) 層を介在させた多層構造重合体  
である。しかもこの多層構造重合体は、最外層重合体  
(C) 以外の各重合体層中に特定範囲量のグラフト交叉  
剤を用い最終重合体組成物のゲル含有量と残存金属含有  
量が特定量に規定されたものである。

【 0 0 0 6 】 一般にアクリル系ゴムはジエン系ゴムに比  
べると耐候性に優れる反面、弾性回復が遅くストレスに  
対する変形が大きく、かつゴム効率も小さい性質を示  
す。即ち、優れた耐候性を保持したまま耐溶剤性、耐水  
白化性等の諸性質をも具備させるためには従来の一層の  
みから成る弾性構造では限度がある。本発明においては  
このような欠点を解決するために架橋弾性層重合体

(B) の芯に最内層重合体 (A) を存在させたものであ  
る。即ち、ストレスを与えたときに架橋弾性層重合体

(B) 層中に集中される応力を最内層重合体 (A) の存  
在によって分散させて緩和させ、この結果マイクロポイド  
の発生率も大となって見かけ上応力白化を生じなくても  
優れた耐衝撃性を示すものと考えられる。

【 0 0 0 7 】 以下に、本発明の多層構造を有する樹脂組  
成物の各層について説明する。まず、最内層重合体

(A) について説明する。最内層重合体 (A) を構成す  
る炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアルキルアクリレ  
ート (A<sub>1</sub>) としては直鎖状、分岐状のいずれでも良く  
メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルア  
クリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オ  
クチルアクリレート等が単独でまたは混合して用いられ  
るが、ガラス転移点 T<sub>g</sub> の低いものがより好ましい。ま  
た、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するアルキルメタク  
リレート (A<sub>2</sub>) としては直鎖状、分岐状のいずれでも  
良くメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブ  
ロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート等が単独  
でまたは混合して用いられる。また、これらのアルキル  
アクリレートとアルキルメタクリレートを混合して用い  
ても良い。これらのアルキル (メタ) アクリレート (A<sub>1</sub>  
, A<sub>2</sub>) は 8 0 ~ 1 0 0 重量部の範囲で用いられる。また、  
これらのアルキル (メタ) アクリレート (A<sub>1</sub>) はその  
後、全多段層 (A) ~ (D) に統一して用いるのが好ま  
しいが、(A) ~ (D) のいずれにおいても最終目的に  
よっては 2 種以上の単量体を混合したり、別種のアクリ  
レートをを用いても良い。

【 0 0 0 8 】 共重合可能な二重結合を有する単量体 (A<sub>3</sub>  
) としては低級アルキルアクリレート、低級アルコキ  
シアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリル  
アミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量  
体、スチレン、アルキル置換スチレン等の芳香族ビニル  
単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシ  
アノビニル単量体が挙げられ、0 ~ 2 0 重量部の範囲で  
用いられる。

【 0 0 0 9 】 多官能性単量体 (A<sub>4</sub>) にはエチレングリ  
コールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコール  
ジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタ  
クリレートおよびプロピレングリコールジメタクリレ  
ートのようなアルキレングリコールジメタクリレートが好  
ましく、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリ  
ビニルベンゼンおよびアルキレングリコールジアクリ  
レート等も使用可能である。多官能性単量体 (A<sub>4</sub>) は  
全く使用されなくてもグラフト交叉剤 (A<sub>5</sub>) が存在す  
る限りかなり安定な多層構造重合体を得られるが、熱間  
強度が厳しく要求されたりする場合などには添加するの  
が好ましく、0 ~ 1 0 重量部の範囲で使用される。

【 0 0 1 0 】 グラフト交叉剤 (A<sub>5</sub>) は付加重合性を有  
する不飽和基を 2 個以上有し、その各不飽和基の重合反  
応性に大きな差のある化合物を指し、例えば共重合性の  
α、β-不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリ  
ル、メタリルまたはクロチルエステル、好ましくはアク  
リル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびフマル酸のア  
リルエステルが用いられ、特にアリルメタクリレートが  
優れた効果を奏する。その他トリアリルシアヌレート、

トリアリルイソシアヌレート等も有効である。これらは単独でまたは混合して用いられる。このようなグラフト交叉剤は、主としてそのエステル共役不飽和結合がアリル基、メタリル基またはクロチル基よりはるかに速く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基またはクロチル基の実質上のかなりの部分は次層の架橋弾性層重合体(B)の重合中に有効に働き隣接2層間にグラフト結合を与える。

【0011】グラフト交叉剤(A<sub>1</sub>)の使用量は極めて重要で上記成分(A<sub>1</sub>)～(A<sub>3</sub>)の合計量100重量部に対して0.1～5重量部、好ましくは0.5～2重量部の範囲で用いられる。0.1重量部未満ではグラフト結合の有効量が少なく、また5重量部を超えると2段目に重合形成される架橋弾性層重合体(B)との反応量が大となり、本発明の特徴の1つである二層弾性体構造から成る二層架橋ゴム弾性体の弾性低下を招く。

【0012】最内層重合体(A)のT<sub>g</sub>は最終重合体の要求される物性に依じて適宜設定されるものである。またその架橋密度は一般に架橋弾性層重合体(B)と同じか、むしろ高い方が品質的に有利である。なお最内層重合体(A)と架橋弾性層重合体(B)とは同一組成の場合もあり得るが、その場合でも一時仕込とするのではなく、あくまでも二段重合による二層弾性体構造とすることが重要であり、触媒量、架橋密度等の設定は重合体(A)の方が高い方が有利である。初期重合性を考慮すると最内層重合体(A)の存在は、安定した多層構造重合体を得るために極めて重要であり、一般に触媒量は各重合体層中最も多く仕込むことが好ましい。

【0013】グラフト交叉剤(A<sub>1</sub>)の使用は2段目に形成される架橋弾性層重合体(B)との間に化学的に結合させた二層弾性体構造を有効に合成させるために必須のものである。このグラフト結合がないと二層弾性体構造は熔融形成時に容易に相破壊を生じ、ゴム効率が低下するばかりか所期の目的の優れた耐候性、耐溶性、耐水白化性等を示さなくなる。多層構造重合体中の最内層重合体(A)の含有量は5～35重量%、さらには5～15重量%が好ましく、架橋弾性層重合体(B)の含有量より低いことが好ましい。

【0014】次に、架橋弾性層重合体(B)について説明する。架橋弾性層重合体(B)は多層構造重合体にゴム弾性を与える主要な成分であり、これを構成する(B<sub>1</sub>)～(B<sub>4</sub>)には前述した最内層重合体(A)で用いられる(A<sub>1</sub>)～(A<sub>4</sub>)がそれぞれ用いられる。(B<sub>1</sub>)成分は80～100重量部、(B<sub>2</sub>)成分は0～20重量部、(B<sub>3</sub>)成分は0～10重量部、(B<sub>4</sub>)成分は(B<sub>1</sub>)～(B<sub>3</sub>)の合計量100部に対して0.1～5重量部の範囲でそれぞれ用いられる。架橋弾性層重合体(B)単独のT<sub>g</sub>は0℃以下、さらには-30℃以下が好ましい物性を与える。

【0015】多層構造重合体中の架橋弾性層重合体

(B)の含有量は10～45重量%の範囲が好ましく、また最内層重合体(A)の含有量より高いことが好ましい。このように最内層重合体(A)と架橋弾性層重合体(B)とがグラフト重合された二層弾性体構造からなる二層架橋ゴム弾性体を有することにより従来の単一系ゴムでは到達できなかった種々の諸性質を同時に満足させることが可能になる。なおこの二層架橋ゴム弾性体は下記の測定法で求めたゲル含量が85%以上、膨潤度が3～13の範囲に設定されていることが優れた耐溶剤性および耐水白化性を得るために好ましい。

【0016】(ゲル含量、膨潤度の測定法) JIS K-6388に準じ二層架橋ゴム弾性体を所定量採取し、25℃で48時間メチルエチルケトン(以下MEKと称す)中に浸漬膨潤後引き上げ、付着したMEKを拭き取った後その重量を測定し、その後減圧乾燥機中でMEKを乾燥除去し恒量になった絶乾重量を読みとり次式によって算出する。

膨潤度 = (MEK膨潤後の重量 - 絶乾重量) / 絶乾重量  
ゲル含有量(%) = (絶乾重量 / 採取サンプルの重量) × 100

【0017】一般に架橋弾性層重合体(B)の重合度はできるだけ高いと最終重合体に高い衝撃強度が付与される。一方、芯となる最内層重合体(A)についてはこの限りではなく、むしろ粒子形成を含めた所期重合の安定性のためにも触媒使用量が多く、またグラフト活性剤も多量に用いられたほうが二層架橋ゴム弾性体としての性能が良好になりやすい。このような複合効果は従来の単独の一層ゴム重合体系では得られないものである。

【0018】最外層重合体(C)は多層構造重合体に接着性、成形性、機械的性質等に寄与するべきものであり、これを構成する(C<sub>1</sub>)には(A<sub>1</sub>)成分、(C<sub>2</sub>)成分には(A<sub>2</sub>)成分に用いられるものがそれぞれ用いられる。また、炭素数1～8のアルキル基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(C<sub>3</sub>)としては直鎖状、分岐状のいずれでもよくヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が単独でまたは混合して用いられる。

【0019】本発明においては、この最外層重合体(C)において0.1～40重量部、好ましくは0.5～20重量部の炭素数1～8のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを共重合することにより前述した所期の目的を達成することができる。多層構造重合体中の最外層重合体(C)の含有量は10～80重量%、さらには40～60重量%が好ましい。

【0020】本発明の多層構造重合体は、上記最内層重合体(A)、架橋弾性層重合体(B)および最外層重合体(C)を基本構成単位とし、さらに架橋弾性層重合体

(B) 層と最外層重合体 (C) 層の間に中間層重合体 (D) が存在する。この中間層重合体 (D) は 10 ~ 90 重量部の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアルキルアクリレート (D<sub>1</sub>)、90 ~ 100 重量部の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート

(D<sub>2</sub>)、0 ~ 20 重量部の共重合可能な二重結合を有する単量体 (D<sub>3</sub>)、0 ~ 10 重量部の多官能性単量体 (D<sub>4</sub>)、およびこれら (D<sub>1</sub>) ~ (D<sub>4</sub>) の合計量 100 重量部に対し 0.1 ~ 5 重量部のグラフト交叉剤

(D<sub>5</sub>) の組成から構成される。中間層重合体 (D) 層は、該中間層重合体 (D) 層中のアルキルアクリレート成分の量が架橋弾性層重合体 (B) 層から最外層重合体 (C) 層に向かって単調減少するように少なくとも一層配置されているものである。

【0021】ここで (D<sub>1</sub>) には (A<sub>1</sub>) に使用できるアルキルアクリレートが、(D<sub>2</sub>) には (A<sub>2</sub>) に使用できるアルキルメタクリレートが使用でき、(D<sub>3</sub>) ~

(D<sub>5</sub>) の各成分は前記 (A<sub>1</sub>) ~ (A<sub>5</sub>) に使用できる各成分を用いることができる。中間層 (D) に使用されるグラフト交叉剤 (D<sub>5</sub>) は、各重合体層を密に結合させ、優れた諸性質を得るのに必須である。(B) 層と

(C) 層は屈折率が異なるため、屈折率の勾配をつけるために (D) 層を設ける。(D) 層では必ずアクリレート成分量が単調減少しなければならないが、アクリレート成分分布を制御するにはアクリレートの供給量を変化させればよい。多層構造重合体中の中間層 (D) の含有量は 5 ~ 35 重量% が好ましく、5 重量% 未満では中間層としての機能が充分でなく、35 重量% を超えると最終重合体のバランスを崩すおそれがある。

【0022】多層構造重合体は上記 (A)、(B)、(C) および (D) の重合体層から構成されるものであるが、さらに優れた耐溶剤性、耐水白化性を得るためにはゲル含有量が少なくとも 50 % であることが必要であり、これが本発明の大きな特徴の一つである。この場合のゲル含有量は二層架橋ゴム弾性体 (最内層重合体

(A) および架橋弾性層重合体 (B) から成る) 自体と、中間層重合体 (D) および最外層重合体 (C) のほか架橋ゴム弾性体へのグラフト成分を含むものであり、ここでゲル含有量の定義は前記と同じである。成分としては二層架橋ゴム弾性体とグラフト鎖との加算重量でありグラフト率で置き換えることもできるが、本発明では多層構造重合体が特殊な構造を有するのでゲル含有量を持ってグラフト量の目安とした。耐溶剤性の点からいうとゲル含有量は大きいほど有利であるが、易成形性の点からはフリーポリマーの存在が必要であるためゲル含有量の上限は 80 % 程度が好ましい。

【0023】多層構造重合体を製造するに際しては水系分散重合法が好適であり、最終重合体の分散粒子径は特に制限はないが 800 ~ 2000 オングストローム程度の範囲が最もバランスのとれた構造が得られる。なお、

製造に際して使用する界面活性剤、触媒等には特別の制限はなく、必要に応じて酸化防止剤、滑剤等の添加剤を加えて塩析処理することができる。ここで金属塩を用いて塩析処理する場合、最終生成物中への残存金属含有量を 500 ppm 以下にすることが極めて重要であり、これは本発明の大きな特徴の一つである。特にマグネシウム、ナトリウム等の水との親和性の強い金属塩を塩析剤として使用する際は、その残存金属含有量を極力少なくしないと最終重合体を沸水中に浸漬したときに白化減少を生じ実用上大きな問題となる。なお、カルシウム系、硫酸系凝固を行うと比較的良好な傾向を示すが、いずれにしても優れた耐水白化性を与えるためには重合体を洗浄する等の方法により残存金属含有量を 500 ppm 以下にすることが必要であり、残存金属は微量であるほどよい。多層構造重合体の製造方法としては、乳化重合による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが、これに限らず例えば乳化重合後最外層重合体 (C) の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合法によっても行うことができる。

【0024】本発明のアクリル樹脂組成物は単独で使用することもできるが、さらに炭素数 1 ~ 8 のアルキル (メタ) アクリレートの単独重合体または共重合体とブレンドして使用することも可能である。本発明のアクリル樹脂組成物をメラミン樹脂やフェノール樹脂のような熱硬化性樹脂基材と接着させるには、該アクリル樹脂組成物をフィルムあるいはシート状に成形した後、基材と熱接着する方法や該アクリル樹脂組成物を適当な有機溶媒に溶解させて基材に塗布した後乾燥させる方法が挙げられ、目的に応じて任意に選択すれば良い。本発明のアクリル樹脂組成物を用いてフィルムあるいはシート状に成形する場合は単層あるいは双層のいずれでもよく、双層の場合は少なくとも基材との接着層に本アクリル樹脂組成物が配されていれば良い。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中「部」とあるのは「重量部」を表す。

実施例 1 ~ 3

(アクリル樹脂組成物の製造) 冷却器付き重合容器内にイオン交換水 250 部、スルフォコハク酸のエステルソーダ塩 2 部、ロンガリット (SFS) 0.05 部を仕込み、窒素下で攪拌後メチルメタクリレート (MMA) 1.6 部、ブチルアクリレート (BuA) 8 部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート (BD) 0.4 部、アリルメタクリレート (AMA) 0.1 部およびクメンヒドロパーオキシサイド (CHP) 0.04 部から成る混合物を仕込んだ。70℃に昇温後 60 分間反応を継続させ最内層重合体 (A) の重合を完結した。続いて MMA 1.5 部、BuA 22.5 部、BD 1.0 部および AMA 0.25 部から成る架橋弾性層重合体 (B) を形成

する単量体混合物を60分間で添加し重合して、最内層重合体(A)を架橋弾性層重合体(B)で覆った二層架橋ゴム弾性体を得た。この場合、架橋弾性層重合体(B)の形成に対して用いたCHPの量は当該単量体混合物に対して0.05重量%であった。

【0026】得られた二層架橋ゴム弾性体の膨潤度、ゲル含量を求めたところ夫々10.0%、90%であった。続いて中間層重合体(D)を形成させるためにMMA 5部、BuA 5部、BD 5部およびAMA 0.1部の混合物を反応させ、最後に最外層重合体(C)を形成させるための単量体混合物として表1に示すものを用い、各種アクリル樹脂組成物を得た。生成した重合体エマルジョンを重合体固形分100部に対して5部の塩化カルシウムを用いて塩析し、洗浄後乾燥し安定剤を添加後、賦型して種々の評価を行った。また、得られた最終重合体中のカルシウムの残存量およびゲル含有率を表1に示

した。

【0027】次に、得られた多層構造重合体を下記の条件で押出成形し、9種類のフィルムを得た。

40mmφ(スクリー径)押出機

樹脂温度 245℃

吐出量 17kg/時(厚さ50mm用)

得られた9種類の積層フィルムとメラミン樹脂含浸紙とを金属板に挟み140℃および160℃で50kg/cm<sup>2</sup>で30分加熱プレスしフィルム層にカッターで切り込みを入れ、手で剥離できるか否かで接着性を評価した。結果を表2に示す。表2の結果より、本アクリル樹脂組成物がメラミン樹脂のような被覆剤との接着性に優れていることが明らかである。

【0030】

【表1】

	最外層の単量体組成(部)					残存カルシウム量 (ppm)	ゲル含有率 (%)
	MMA	BuA	HEMA	2HPMA	4HBA		
実施例1	52.4	4.6	3.0	—	—	300	57
実施例2	49.7	4.3	6.0	—	—	370	51
実施例3	44.2	3.8	12.0	—	—	430	51
実施例4	55.2	4.8	—	3.0	—	450	52
実施例5	49.2	4.8	—	6.0	—	460	53
実施例6	43.2	4.8	—	12.0	—	460	52
実施例7	52.4	4.6	—	—	3.0	470	56
比較例1	55.2	4.8	—	—	—	310	61
比較例2	50.5	9.5	—	—	—	310	67

【0031】

【表2】

	接 着 性	
	1 4 0 °C でプレス	1 6 0 °C でプレス
実施例 1	剥離しなかった	剥離しなかった
実施例 2	同上	同上
実施例 3	同上	同上
実施例 4	同上	同上
実施例 5	同上	同上
実施例 6	同上	同上
実施例 7	同上	同上
比較例 1	剥離した	剥離した
比較例 2	同上	部分的に剥離した

## 【 0 0 3 2 】

【発明の効果】本発明のアクリル樹脂組成物は耐候性が良好であり、メラミン樹脂やフェノール樹脂のような熱硬化性樹脂との接着性も極めて優れているため、フィルムあるいはシート状に成形した後、熱接着することで極

めて簡便に優れた接着強度を得ることが可能となり、またバインダーとして用いることで熱硬化性樹脂と塩化ビニル樹脂化粧板などの熱可塑性樹脂とを容易に接着することが可能となり、その工業的意義は大きい。

## 【 手 続 補 正 書 】

【提出日】平成 4 年 3 月 1 6 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 5

【補正方法】変更

【補正内容】

【 0 0 2 5 】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中「部」とあるのは「重量部」を表す。

実施例 1 ～ 7

(アクリル樹脂組成物の製造) 冷却器付き重合容器内に

イオン交換水 2 5 0 部、スルフォコハク酸のエステルソーダ塩 2 部、ロンガリット (SFS) 0. 0 5 部を仕込み、窒素下で攪拌後メチルメタクリレート (MMA) 1. 6 部、ブチルアクリレート (BuA) 8 部、1, 3 - ブチレンジグリコールジメタクリレート (BD) 0. 4 部、アリルメタクリレート (AMA) 0. 1 部およびクメンヒドロパーオキシド (CHP) 0. 0 4 部から成る混合物を仕込んだ。7 0 °C に昇温後 6 0 分間反応を継続させ最内層重合体 (A) の重合を完結した。続いて MMA 1. 5 部、BuA 2 2. 5 部、BD 1. 0 部および AMA 0. 2 5 部から成る架橋弾性層重合体 (B) を形成する単量体混合物を 6 0 分間で添加し重合して、最内層



重合体 (A) を架橋弾性層重合体 (B) で覆った二層架橋ゴム弾性体を得た。この場合、架橋弾性層重合体 (B) の形成に対して用いた CHP の量は当該単量体混合物に対して 0.05 重量%であった。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】次に、得られた多層構造重合体を下記の条件で押出成形し、9種類のフィルムを得た。

40mmφ (スクリー径) 押出機

樹脂温度 245℃

吐出量 17kg/時 (厚さ 50  $\mu$ m 用)

得られた9種類の積層フィルムとメラミン樹脂含浸紙とを金属板に挟み140℃および160℃で50kg/cm<sup>2</sup>で30分加熱プレスしフィルム層にカッターで切り込みを入れ、手で剥離できるか否かで接着性を評価した。結果を表2に示す。表2の結果より、本アクリル樹脂組成物がメラミン樹脂のような被覆剤との接着性に優れていることが明らかである。